

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-213296

(43)Date of publication of application : 15.08.1997

(51)Int.Cl.

H01M 2/16
B32B 27/32
// D21H 13/26

(21)Application number : 08-018904

(71)Applicant : SONY CORP
OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 05.02.1996

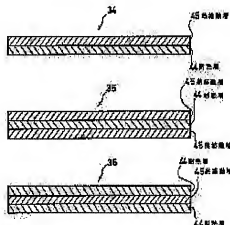
(72)Inventor : NODA YUKIO
YUKITA YASUO
FUJIWARA NOBUHIRO
SUGIYAMA KATSUHIKO
NAGATO SHINJI

(54) SEPARATOR FOR BATTERY AND BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for battery which has a good shutdown property and a good heat resistance, by laminating a minute porous layer consisting of a cellulose fiber, and a synthetic fiber generating no thermal melting; and a minute porous layer with thermal melting property.

SOLUTION: A minute porous layer 44 (an adiabatic layer) generating no thermal melting is formed from a pulp slurry which consists of a cellose fiber, and a synthetic fibril refined to the water retentivity less than 210 to 450%. And a thermal melting type of minute porous layer 45 (thermal melting layer) which consists of a polyolefin resin is formed from a pulp slurry made by mixing a polypropylene synthetic pulp or the like, and a polypropylene/polyethylene core sheath fiber or the like. By laminating both slurries to manufacture a paper by using an inclined wire to the adiabatic layer 44, and a circular net to the thermal melting layer 45, to form a laminate sheet. The laminate sheet laminating the adiabatic layer 44 and the thermal melting layer 45 is calendered at about 80°C and the line pressure about 50kg/cm, to obtain a separator for battery 34. This separator is used to a secondary battery and the like.



Japanese Laid-open Patent Publication H09-213296

(published on August 15, 1997)

- Application No.: H8-18904
- Application Date: February 5, 1996

[CLAIM 1]

A separator for batteries, which is a sheet with a lamination structure where a thermally non-fused fine porous layer composed of a paper sheet in which thermally non-fused composite fiber fibrils granulated to have a water retention degree of 210% to 450% are mixed with cellulose fiber, is laminated with a thermally fusing fine porous layer composed of a polyolefin resin.

[CLAIM 2]

The separator for batteries according to claim 1,
wherein the thermally fusing fine porous layer is made of polyolefin fiber.

[0021]

[TECHNICAL SOLUTION]

The separator for batteries according to the present invention is a sheet with a lamination structure where a thermally non-fused fine porous layer composed of a paper sheet in which thermally non-fused composite fiber fibrils granulated to have a water retention degree of 210% to 450% are mixed with cellulose fiber, is laminated with a thermally fusing fine porous layer composed of a polyolefin resin.

[0022]

As the separator for batteries, a sheet with a lamination structure where a thermally non-fused fine porous layer composed of cellulose fiber and composite fiber fibrils is laminated with a thermally fusing fine porous layer composed of a polyolefin resin. Thus, fine pores pass ions in the electrolyte but do not allow passage of solid, so the separator functions good for batteries. At the same time, if temperature is increased high up to 120~180°C, the polyolefin resin is dissolved to give a shut-down function. Thus, even though temperature is increased higher, the thermally non-fused fine porous layer composed of cellulose fiber and composite fiber fibrils is not decomposed, so it is

possible to prevent a short circuit between an anode and a cathode.

【0027】

The obtained heat resistant layer (44) and the thermal fusing layer (45) calendar the laminated paper sheet as shown in Fig. 1A at a temperature of 80°C and a linear pressure of 50 kg/cm, thereby obtaining a separator (34) for batteries with a thickness of 49μm.

【0046】

【表 1】

ItemUnit				Embodiments				Comparative examples			
				1	2	3	4	1	2	3	4
Heat resistant layer	Mixing rate	Manila hemp	%	50	40	65	50	98	30	40	40
		Aramid Fine fiber	%	50	60	35	50	2	70	60	60
	Water retention degree	Manila hemp	%	120	120	120	120	120	120	120	120
		Aramid Fine fiber	%	348	250	400	348	348	348	153	460
Thermal fusing layer				Polyolefin paper sheet			Polyolefin non-woven fabric	Polyolefin paper sheet			
Quality after lamination	Thickness	μm	49	48	46	47	48	X*	49	X	
	Maximum borehole diameter	μm	1.7	1.8	1.5	2.2	43		16		
	Porosity	%	49.2	50.1	48.7	47.8	51.3		49.7		

* means that it is failed to make a sheet.

【0053】

The composite fiber used for the heat resistant layer (44) employs fibers made into

fibrils. By mixing such fine fibers, it is possible to form fine pores such that net knots formed by the cellulose fibers may be further divided more finely.

【0056】

The thermal fusing layer (45) employs a paper sheet made of polyolefin resin, a non-woven fabric or a woven fabric. The paper sheet is made of polyolefin fiber or polyolefin composite pulp. The polyolefin fiber may be, for example, a two-layered composite fiber of polypropylene and polyethylene, a polypropylene fiber or a polyethylene fiber. Among them, the two-layered composite fiber of polypropylene/polyethylene is very suitable for giving strength to the sheet.

特開平9-213296

(43) 公開日 平成9年(1997)8月15日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/16			H 0 1 M 2/16	P
				L
B 3 2 B 27/32			B 3 2 B 27/32	Z
// D 2 1 H 13/26			D 2 1 H 5/20	E

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平8-18904	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22) 出願日	平成8年(1996)2月5日	(71) 出願人	000122298 王子製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目7番5号
		(72) 発明者	野田 幸夫 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	雪田 康夫 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 松隈 秀盛

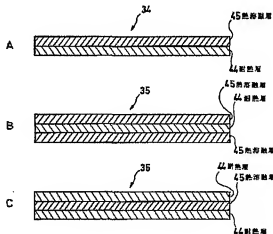
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用セパレーター及び電池

(57) 【要約】

【課題】 良好なシャットダウン性及び耐熱性を有する電池用セパレーターを提供することを目的とする。

【解決手段】 セルロース繊維及び保水度210%以上450%以下に微細化した熱溶融しない合成繊維フィブリルを混抄した抄紙シートからなる熱溶融しない微多孔層44と、ポリオレフィン樹脂からなる熱溶融性の微多孔層45とを重ねた積層構造のシートである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロース繊維及び保水度210%以上450%以下に微細化した熱溶融しない合成繊維フィブリルを混抄した抄紙シートからなる熱溶融しない微多孔層と、ポリオレフィン樹脂からなる熱溶融性の微多孔層とを重ねた積層構造のシートであることを特徴とする電池用セパレーター。

【請求項2】 熱溶融性の微多孔層がポリオレフィン繊維からなる抄紙シートからなることを特徴とする請求項1に記載の電池用セパレーター。

【請求項3】 熱溶融性の微多孔層がポリオレフィン製不織布又はポリオレフィン製織布からなることを特徴とする請求項1又は2に記載の電池用セパレーター。

【請求項4】 熱溶融性の微多孔層がポリオレフィン製微多孔フィルムからなることを特徴とする請求項1に記載の電池用セパレーター。

【請求項5】 熱溶融しない微多孔層の合成繊維が芳香族ポリアミドであることを特徴とする請求項1、2、3又は4に記載の電池用セパレーター。

【請求項6】 熱溶融しない微多孔層のうち、合成繊維の質量含有率が5%以上60%以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5に記載の電池用セパレーター。

【請求項7】 積層シートのASTM F316-86に従って測定したバブルポイント（最大孔径）が5μm以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6に記載の電池用セパレーター。

【請求項8】 正極と負極との間に請求項1、2、3、4、5、6又は7に記載の電池用セパレーターを配置することを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は携帯電話、ビデオカメラ、ラジオ、無人搬送車、無停電電源、電動二輪車等の電子機器及び電気機器に使用される、高エネルギー密度であることが要求される電池に使用して好適な電池用セパレーター及びこの電池用セパレーターを使用した電池に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 一般に、電子機器及び電気機器の小型化が進み、これらに使用する電池も小型で高エネルギー密度のものが要求されている。

【0003】 そこで、従来リチウムやリチウム合金もしくは炭素材料のようなリチウムイオンをドーピング及び脱ドーピング可能な物質を負極として用い、また正極にリチウムコバルト複合酸化物等のリチウム複合酸化物を使用し、この負極と正極との間に電池用セパレーターを配し、非水電解液を含浸した構成のリチウムイオン二次電池等の高エネルギー密度の電池が使用されるようになった。

2

【0004】 これらの電池に使用される電池用セパレーターは正極と負極とを直接接触させず、これらの間に電解液を介在させる機能を持つが、正極や負極及び電解液と反応しない物質であり、また電解液が十分にこのセパレーターに浸透して、固体は通過せず、イオンが通過することのできる多孔質膜でなければならない。

【0005】 ところで、一般に電池が充放電するとき、大電流で放電され、それによるジュール熱が化学反応熱により電池ケース内の温度上昇や圧力上昇が起こり、ガス噴出、発煙、発火等が生じ、外部に損害をもたらすことがあった。

【0006】 この短絡には外部短絡と内部短絡とがあり、外部短絡は電池の外部での配線の短絡のことであり、内部短絡は充放電を繰り返す間にリチウムが析出したり、電池内の正極、負極の活性物質あるいはその導電性固体によって、正極と負極との間に短絡が生ずることである。

【0007】 この内部短絡を防止するため、このセパレーターは数十μmの厚さと、数μm以下の最大孔径、数十%の空隙率をもたなければならない。また外部短絡により、ガス噴出、発煙、発火等を生じないようにするには、温度100〜180℃の間にシャットダウン即ち、このセパレーターが軟化し、その孔が開塞し、イオンが通らなくなることによって電流を遮断する機能を持つことが望ましい。

【0008】 このような要件をそなえた電池用セパレーター30として、従来特開平4-206257号公報に示す如く、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン37（図3A）が用いられてきた。

【0009】 このポリエチレンの融点が125〜140℃程度であり、ポリプロピレンの融点が160〜180℃程度であり、その温度付近で、図4の曲線eに示す如く、シャットダウン機能が働くが、この融点が比較的低いために、この電池の発熱量が大きい場合は、余熱で、このシャットダウンの後すぐにこのセパレーター30が収縮したり、溶解（ブレイクダウン）したりして、図4の曲線eに示す如く、再び短絡が起こる不都合があった。

【0010】 また従来、図3Bに示す如く、セルロース繊維39を原料として、フィリピン産マニラ麻（ナディアスタンダードフリーネス 600m1）100%のバルブのスラリーを、傾斜ワイヤーによって28g/m²になるように抄紙し、135℃に調節したヤンキードライヤーで乾燥してシートを得、この得られたシートを線圧50kg/cmでカレンダー処理したものを電池用セパレーター33として使用していた。

【0011】 このセルロース繊維39のセパレーター33はコストは安く、耐熱性はポリオレフィンより高いが、それ単独ではシャットダウン機能はなく、また最大孔径が20μmと大きいので、粒径数μmの電池の活物

質が、このセパレーター33を貫通し、内部短絡が起こり易い不都合があった。

【0012】また特開平1-1735671号公報に、アルカリ電池用の電池用セパレーター31として、図3Cに示す如く、天然繊維を水解し密度を増加させた層41と、合成繊維の層42とよりなる二重構造の一体紙を複数枚重ねたものが提案されている。

【0013】このセルロースを水解して緻密化した紙は、微細繊維が乾燥時に結着して膨化してしまい、多孔性がなくなる不都合があった。また複数枚重ねることにによりセパレーター31の体積が増大し、電池のエネルギー密度が低下することにつながる不都合があった。

【0014】また特開平7-220710号公報に、電池用セパレーター32として、図3Dに示す如く、セルロース繊維を主成分とする紙39と、微細孔を備えたポリエチレン微細多孔膜40とを密着して形成し、耐熱性とシャットダウン性を持たせたものが提案されている。

【0015】しかしながら、このセパレーター32はセルロース繊維の層39は上述の如く最大孔径が $2\mu\text{m}$ と大きく、電極の導電性微粒子が繊維の隙間に入り込み、内部短絡が起きやすい不都合があった。

【0016】また特開平5-205721号公報に、電池用セパレーター29として、図3Eに示す如く、多孔質フッ素樹脂膜46と、ポリエチレン又はポリプロピレン膜40とを重ねて構成し、耐熱性とシャットダウン性を持たせたものが提案されている。

【0017】しかしながらこのセパレーター29は、フッ素樹脂膜46を使用しているため、電解液の浸透が早く、親水処理が必要であり、また、フッ素とリチウムが反応するので、リチウム電池の負極側に、このフッ素樹脂を接触できない不都合があり、またコストが高いという不都合があった。

【0018】また非水電解液二次電池に限らず、水性電解液電池、あるいは一次電池においても最近では高エネルギー密度化しており、それらも上述非水電解液二次電池と同様の課題があった。

【0019】また本発明は、発熱時に断る点に鑑み、良好なシャットダウン性及び耐熱性を有する電池用セパレーターを提供することを目的とする。

【0020】また本発明は、発熱時の電流シャットダウン性を持ち、熱による内部短絡を防止するようにした電池を提供することを目的とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明電池用セパレーターは、セルロース繊維及び保水度 210% 以上 450% 以下に微細化した熱溶融しない合成繊維フィブリルを混抄した抄紙シートからなる熱溶融しない微多孔膜と、ポリオレフィン樹脂からなる熱溶融性の微多孔膜とを重ねた積層構造のシートである。

【0022】電池用セパレーターとしてセルロース繊維及び合成繊維フィブリルからなる熱溶融しない微多孔膜と、ポリオレフィン樹脂からなる熱溶融性の微多孔膜とを重ねた積層構造のシートとすることにより微細な孔が電解液中のイオンを通過させ、固体は通過させず、良好な電池のセパレーターとして機能すると共に $120\sim 180^\circ\text{C}$ の高温になれば、このポリオレフィン樹脂が溶解してシャットダウン機能をし、更に高温となったときにもセルロース繊維及び合成繊維フィブリルからなる熱溶融しない微多孔膜が分解しないので、正極と負極と間の内部短絡を防ぐことができる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下図面を参照して、本発明電池用セパレーター及び電池の実施例を説明しよう。

【0024】電池用セパレーター34の実施例1は、熱溶融しない微多孔膜(以下、耐熱膜という)44として、セルロース繊維であるフィリビレン産マニラ麻(カナディアンスタンダードフリーネス 600ml 、保水度 120%)を 50% (この%は固形分重量%である。以下同様とする。)と、熱溶融しない合成繊維フィブリルであるアラミド微細繊維(ダイセル化学工業製、KY-400S、保水度 348%)を 50% との原料配合のバルブスラリーを調成した。

【0025】また、ポリオレフィン樹脂からなる熱溶融性の微多孔膜(以下、熱溶融膜という)45として、ポリプロピレン合成バルブ(ダイセル化学工業製、KY-420)を 30% とポリプロピレン/ポリエチレン系微細繊維(ダイワ紡製、NBF(H)、 $0.7\text{d}\times 5\text{mm}$)を 70% との原料配合のバルブスラリーを調成した。

【0026】この耐熱膜の原料バルブスラリーと熱溶融膜の原料バルブスラリーを円網・斜網ワイヤーコンビネーション抄紙機によって、耐熱膜を傾斜ワイヤーによって $9\text{g}/\text{m}^2$ 、熱溶融膜を円網によって $19\text{g}/\text{m}^2$ になるように抄き合わせて抄紙し、 135°C に調節したヤンキードライヤーで乾燥して坪量 $28\text{g}/\text{m}^2$ の抄紙シートを形成した。

【0027】得られた耐熱膜44と熱溶融膜45とが図1Aに示す如き積層された抄紙シートを 80°C 、線圧 $50\text{kg}/\text{cm}$ でカレンダー処理して、厚さ $49\mu\text{m}$ の電池用セパレーター34を得た。

【0028】実施例2は、熱溶融しない合成繊維フィブリルであるアラミド微細繊維を、アラミド微細繊維(アクゾ製、トワロン1094、カナディアンスタンダードフリーネス 50ml 、保水度 153%)の固形分 1% 濃度の水スラリーを、ガラスビーズを充填した、5リットル容のダイノミル(形式:KDL-PILOT型、シムナル・エンタープライゼス社製)に 350ml /分で導入、循環通過させて保水度が 250% になるように製造した。

【0029】得られた保水度 250% のアラミド微細繊維

5

線を60%と、セルロース繊維であるフィリピン産マニラ麻（カナディアンスタンダードフリーネス 600ml、保水度120%）を40%との原料配合のバルブスラーを調成し、実施例1と同様の熱熔融層と実施例1と同様にして抄き合わせ抄紙した後、厚さ48μmの電池用セパレーター34を得た。

【0030】実施例3は、アラミド微細繊維の保水度を400%になるようにした以外は実施例2と同様に製作して、厚さ46μmの図1Aに示す如き電池用セパレーターを得た。

【0031】実施例4は、ポリオレフィン樹脂からなる熱溶解性の微多孔層を次のようにして製作した。即ち、ポリプロピレン（MFR40、融点162℃）及びポリエチレン（MFR40、融点132℃）を原料として用い、一方の押出機からポリプロピレンを230℃で樹脂を溶解させて押し出し、他方の押出機からはポリエチレンを230℃で樹脂を溶解させて押し出し、ポリエチレンとポリプロピレンとの吐出口の比が3対7になった紡糸口金数個から、ポリエチレンとポリプロピレンとを夫々単孔当たりの吐出量が0.5g/mlnでギアポンプで吐出し、これをエアサッカでおよそ4000ml/mlnの紡糸速度で延伸して繊維がおよそ1.1デニールの連続長繊維を得た。

【0032】ついでこの連続長繊維をエアサッカの下方に設けられた開張装置、ウェブ形成装置により目付が16g/m²の不織布ウェブとした。

【0033】この後、不織布ウェブを熱風循環式の加熱気体流による回転乾燥機に導入して温度150℃の熱風を、この不織布ウェブに吹き付けた。この熱風によってポリエチレンが熱熔融、又は軟化して、ポリプロピレンと固定された熱熔融層の不織布シートを得た。

【0034】耐熱層44は実施例1と同じ原料から坪量9g/m²の微多孔層のシートを傾斜ワイヤーによって抄紙し、80kg/cmでカレンダー処理して、耐熱層の抄紙シートを得た。

【0035】実施例4においては、この耐熱層44の抄紙シートと熱熔融層の不織布シートとを重ね、この積層シートを熱圧105kg/cm、温度140℃で熱カレンダー処理して、図1Aに示す如き、厚さ47μmの電池用セパレーター34を得た。

【0036】比較例1としては、耐熱層44の原料配合を、フィリピン産マニラ麻（カナディアンスタンダードフリーネス 600ml、保水度120%）を98%とし、アラミド微細繊維（ダイセル化学工業製、KY-400S、保水度348%）を2%とした以外は実施例1と同様に製作して、図1Aに示す如き、厚さ48μmの電池用セパレーターを得た。

【0037】比較例2としては、耐熱層44の原料配合を、フィリピン産マニラ麻（カナディアンスタンダードフリーネス 600ml、保水度120%）を30%と

6

し、アラミド微細繊維（ダイセル化学工業製、KY-400S、保水度348%）を70%とした以外は実施例1と同様にして抄紙したが、この抄紙の際にマシンワイヤー上のシートの保水性が高い上に、層間強度が低いためにワイヤーから剥がれず均一なシートが得られなかった。

【0038】比較例3としては、耐熱層44の原料及び配合を、フィリピン産マニラ麻（カナディアンスタンダードフリーネス 600ml、保水度120%）を40%とし、アラミドバルブ（アクソ製、トワロン1094、カナディアンスタンダードフリーネス 50ml、保水度153%）を60%とした以外は、実施例1と同様に製作して、図1Aに示す如き、厚さ49μmの電池用セパレーターを得た。

【0039】比較例4としては、耐熱層のアラミド微細繊維を次のように作製した。即ちアラミド微細繊維（アクソ製、トワロン1097、カナディアンスタンダードフリーネス 600ml、保水度30%）の固形分濃度1%の水スラリーを、ガラスビーズを充填した1.5リットル容のダイノミル（形式：KDL-PILOT型、シンマル・エンタープライゼス社製）に350ml/分で導入、循環通過させて微細繊維を作製した。このフィブリルの保水度は460%であった。

【0040】この比較例4としては、耐熱層の原料及び配合を、フィリピン産マニラ麻（カナディアンスタンダードフリーネス 600ml、保水度120%）を40%とし、上述の如く製作したアラミド微細繊維（保水度460%）を60%とした以外は実施例1と同様にして抄紙しようとしたが、この抄紙の際にマシンワイヤー上のシートの保水度が高い上に、層間強度が低いために、このワイヤーから剥がれず均一なシートが得られなかった。

【0041】〔細孔径及び空隙率の測定〕実施例1、2、3、4及び比較例1、3で得られた電池用セパレーター34の最大孔径と平均孔径をバームポロメーター（POROUS MATERIALS社製）で測定した。この装置はバウムポイント法（ASTM F316-86）に基づいたものである。

【0042】簡単に原理を記すなら、この電池用セパレーターの細孔に液体を満たし、この電池用セパレーターを水平に支持した下面から空気圧を掛ける。ある孔の液体が空気に追い出されて空気が表面を抜けて流れたとすると、その時の圧力と液体の表面張力からその孔の孔径を式によって計算して求める装置である。

【0043】 $D=C\gamma/p$
ここで、Dは孔の直径（μm）、γは液体の表面張力（dynes/cm）、pは圧力、Cが常数である。

【0044】液体にはフロン（FC-40、1,6-dy-ne/cm）を使用した。また、得られたシートの空隙率を水銀注入法によって測定した。

【0045】耐熱層配合割合、保水度の測定結果並びに最大孔径及び空隙率の測定結果を表1に示す。この結果、実施例1、2、3、4の電池用セパレーターはいずれもセパレーターとしての要件を満たしていることがわかった。一方、比較例1及び比較例3のセパレーターは最大孔径が大きく、電池に使用すれば内部短絡が予想されるので実用にならないことがわかった。また比較例2及び比較例4は前述の如くセパレーターが得られなかった。よって耐熱層44の微細繊維の保水度が低かった *

り、配合割合が低いとセパレーターの最大孔径が大きくなる。また、耐熱層44の微細繊維の保水度が高かったり、配合割合が高いと均一なセパレーターを作製できないので、耐熱層の微細繊維の保水度は210~450%、配合割合は5~60%が適当であることがわかった。

【0046】

【表1】

			実施例				比較例				
			1	2	3	4	1	2	3	4	
項目		単位									
耐熱層	配合量	マニラ麻	%	50	40	65	50	98	30	40	40
		アラミド微細繊維	%	50	60	35	50	2	70	60	60
	保水度	マニラ麻	%	120	120	120	120	120	120	120	120
		アラミド微細繊維	%	348	260	400	348	348	348	153	460
熱伝導層			ポリオレフィン抄紙シート				ポリオレフィン抄紙シート				
積層構造	厚さ	μm	49	48	46	47	48	シート化不可能	49	シート化不可能	
	最大孔径	μm	1.7	1.8	1.5	2.2	43	16	16	16	
	空隙率	%	49.2	50.1	48.7	47.8	51.3	49.7	49.7	49.7	

【0047】また、本例の電池用セパレーターのシャットダウン性及び耐熱性の効果を検証するため、実施例1、2、3及び4の電池用セパレーターと従来例の図3Aに示す、ポリオレフィン37より成る電池用セパレーター30と従来例の図3Bに示すセルロース繊維39より成る電池用セパレーター33との各々の面積1.9 cm²のものを用意し、この各々の電池用セパレーターに電解液を浸み込ませ、その表と裏とに白金電極を取り付けて温度を100℃から200℃まで変化させて、1 V、1 kHzでインピーダンスを測定したところ、実施例1、2、3及び4の電池用セパレーターのインピーダンス変化は、図2の曲線a、b、c及びdに示す如くであり、この従来例の電池用セパレーター30及び33のインピーダンス変化は図4の曲線e及びfに示す如くであった。

【0048】即ち、ポリオレフィン37より成る電池用セパレーター30では、図4の曲線eに示す如く約160℃でシャットダウンするが、約180℃になるとブランクダウンする。またセルロース繊維39より成る電池用セパレーター33は図4の曲線fに示す如く200℃

以下ではシャットダウンは起きない。

【0049】これに対し、実施例1、2、3及び4の電池用セパレーターは、図2の曲線a、b、c及びdに示す如く、約160℃でシャットダウンを開始し、175℃以上ではインピーダンスは下がるが100Ω以上を保っており、ブランクダウンしなかった。

【0050】更に上述実施例の電池用セパレーターにつき整理して述べる。本例による電池用セパレーターはセルロース繊維を主体とする熱溶融しない微多孔層（耐熱層）44と、ポリオレフィン樹脂を主体とする熱溶融性の微多孔層（熱溶融層）45を積層した構造を有するものである。

【0051】この耐熱層44で用いるセルロース繊維は、木材またはその他の植物から得られた製紙用のものから選択される。例えば麻パルプは低坪量であっても、セパレーターに強度を付与することができるので好適である。用いるセルロース繊維によって地合のとりやすいフリーネスまで叩解して使用すればよい。

【0052】セルロース繊維は、一般的に熱分解開始温度が300℃前後であり、それ以下の温度であれば、ポ

9

リオレフィン樹脂がメルトダウンする温度範囲でも形状保持が可能である。

【0053】耐熱層44に用いる合成繊維は抄紙用にフィブリル化した繊維が使用される。この微細繊維を配合することによってセルロース繊維の形成する網目を更に細分化するように微細孔を形成することが可能となる。

【0054】天然繊維又は合成繊維を微細化する装置として、リファイナ、ビーター、高圧ホモナイザー、サンドミルなどがあげられる。パルプの平滑度を表現するにはTAPP1試験法 T2270m-85によりフリーネスで表現されるが、本例における微細化された合成繊維は、フリーネスが低すぎて測定が困難である。

【0055】一般にパルプのフィブリル化の程度を知る方法として、TAPP1紙パルプ試験方法No. 26-78「パルプの保水度の試験方法」に定められた保水度がある。パルプがフィブリル化されるほど膨潤しやすくなり、保水度が大きくなる。本例に用いる天然または合成繊維の微細化の程度をこの保水度で表現すれば210%以上450%以下のアラミド微細繊維を用いるのが好ましい。

【0056】熱熔融層45にはポリオレフィン樹脂からなる抄紙シート、不織布、織布が用いられる。抄紙シートの製造は、ポリオレフィン繊維やポリオレフィン合成パルプが用いられる。ポリオレフィン繊維として例えば、ポリプロピレンとポリエチレンの2層複合繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維が用いられる。なかでもポリプロピレン/ポリエチレンの2層複合繊維はシートの強度を与えるのに好適である。

【0057】ポリプロピレンとポリエチレンの2層複合繊維の複合形態は大別して2種類あり、芯にポリプロピレン、周にポリエチレンを複合した芯鞘繊維とポリプロピレンとポリエチレンを繊維軸方向に並列に複合した並列繊維がある。本例にはこの2種類のいずれかを使用しても良い。

【0058】ポリプロピレン/ポリエチレン2層複合繊維はシート形成時に140℃付近で加熱処理すれば、ポリエチレン部分だけが熱熔融し、周囲の接触する繊維と接着してシートに強度を与える。この複合繊維を用いる利点は、製造工程における加熱処理の際にポリエチレンだけ融け、ポリプロピレンが骨格として残り、全体が熱熔融しないために孔の閉塞はせず、また強度を付与することである。この熱熔融層は高温になったとき、ポリプロピレンの融点以上で融け、耐熱層の孔に入り込んだり膜状になって表面を覆うなどでシャットダウンすることができる。

【0059】ポリオレフィン合成パルプとしてはポリプロピレン及びポリエチレンを製紙用にパルプ化したものが用いられる。これらポリオレフィン合成パルプは、熱熔融性の耐熱層の緻密化のために使用され、シャットダウンにも寄与する。

10

【0060】ポリオレフィン樹脂からなる不織布は、カード法、フラッシュ紡糸法、メルトブロー法、スパンボンド法のいずれの方法で製造してもよい。カード法、スパンボンド法においてシートの熱圧着の際に目孔の閉塞を極力防ぐために、融点の異なるポリオレフィン原料を併用することが好ましい。

【0061】例えば、カード法であれば前述のポリプロピレン/ポリエチレン2層複合繊維を原料としてシート化後、熱圧着すればよい。スパンボンド法においては異なる2成分を紡糸可能な口金で、ポリエチレンとポリプロピレンを同時に紡糸、シート化後熱圧着すればよい。

【0062】ポリオレフィン樹脂からなる織布は、ポリオレフィン繊維の融点以上になった時に、織布が軟化して織布の目孔を塞いだり、織布が融けて耐熱層の表面に貼り付いたり、耐熱層に入り込んでシャットダウン特性を発揮するものでよく、例えばポリオレフィン繊維を平織、綾織、朱子織等の織布にしたものが用いられる。

【0063】耐熱層44と熱熔融層45は、2層であっても、図1B、Cに示す如く3層以上であってもよい。

3層の場合は、耐熱層44の両面に熱熔融層45を重ねて電池用セパレーター35としても、熱熔融層45の両面に耐熱層44を重ねて電池用セパレーター36としてもよい。この際、各層は接着している必要はないが、電池の組立作業を容易にするために部分的に熱接着させてもよい。

【0064】耐熱層44と熱熔融層45を合わせた坪量は20~50g/m²の範囲で適宜決定される。各層の原料の割合は、熱熔融しない微多孔層44の総量を1とすると、熱熔融性の微多孔層45の総量は2以上が好ましい。これ以上熱熔融層45の割合が少ないと耐熱層44を閉塞するのに足らなくなりシャットダウン機能が劣る。

【0065】電池用セパレーター34の厚さは性能を良くするためには薄いほうが良いが、内部短絡防止のためには厚いほうがよい。このため10μm以上、50μm以下が好ましい。

【0066】熱熔融層45に抄紙シートを選択した場合、多層抄きによってシートを製造すればよいが、製造工程において、耐熱層44と熱熔融層45の熱収縮率の違いによって積層シートがカールする場合には、耐熱層44に10~50%のポリオレフィン繊維を配合してもよい。熱熔融層45はポリオレフィン繊維とポリオレフィン合成パルプを任意の割合で配合することができる。耐熱層44のセルロース繊維と合成繊維の配合比率はセルロース繊維40~95%に対して、合成繊維を5~60%で配合される。

【0067】セルロース繊維の量がこれより多いと微細孔の形成が困難となり、少くなると強度が低下し、また、抄紙性が悪くなる。耐熱層44及び熱熔融層45の原料を配合したスラリーをそれぞれ得た後、常法によっ

11

で突き合わせする。例えば、傾斜ワイヤーと円錐抄紙板の組み合わせなどによって常法により各層を突き合わせて抄紙すればよい。得られた積層シートは、厚さや空隙率の調整のために、温度80〜100℃、線圧5〜80 kg/cmでカレンダー処理される。空隙率は、十分に電解液を保持するために大きい方がよく、35〜70%が好ましい。

【0068】以上のような方法で得られたセパレーターにはセルロース繊維由来の樹脂分、ポリオレフィン繊維原料由来の表面処理剤や離型剤など溶剤溶出分が含まれていることがある。溶剤溶出分は電解液に溶け出して電池性能の劣化を引き起こすと考えられるために、洗浄処理が必要となる。洗浄処理の方法はセパレーターを溶剤中に浸漬したり、セパレーターに溶剤をスプレーすればよい。このとき用いられる溶剤として例えばメタノール、エタノールなどがあげられる。これらはセパレーターの性状をほとんど変えることなく洗浄処理することが可能である。

【0069】セパレーターは正極、負極の導電性固体によって短絡が起こるのを防ぐために孔径に制限がある。本例の積層シートでは最大孔径は5μm以下であることが好ましい。この寸法は大きいように思われるが、例えばフィルムセパレーターに使用されているポリプロピレンをフィルム成型時に一軸延伸した微孔性フィルム等は孔が表裏を直線的に貫通している。このようなフィルムセパレーターでは通常最大孔径は1μm以下、平均孔径で0.1μmに設計されている。一方、本例によるセパレーターはフィブリルの空隙が孔として機能するために曲折している。そのために、最大孔径5μm以下であっても、微孔性フィルム並みの短絡防止性能を有する。

【0070】本例のようなシートの孔の大きさを測る手法として、ASTM F316-86にあるような孔径の測定法が適している。この測定法はフィルターの孔径測定に用いられるが、セパレーターのような表裏を貫通する孔の大きさを問題とする場合にも有効な物性値を与えるものとする。

【0071】以上述べた如く本例電池用セパレーターはセパレーターとしてセルロース繊維と合成繊維フィブリルからなる耐熱層4とポリオレフィン樹脂からなる熱溶融層45を併用することにより微細な孔が電解液中のイオンを通過させ、固体は通過させず、また120〜180℃の高温になればポリオレフィン樹脂が軟化して微細な孔が塞がり、電流を遮断する。またポリオレフィン樹脂の融点以上の高温になればポリオレフィン樹脂は溶解するが、耐熱層4が300℃以上の高温まで分解しないので正極と負極の短絡を防ぐことができる利益がある。

【0072】次に、図5、図6及び図7を参照して本発明による電池用セパレーターを使用した本発明電池をリチウムイオン二次電池に適用した例について説明し

12

よう。

【0073】本例に用いた正極電極22は、正極活物質としての平均粒径15μmのLiCoO₂粉末を91重量%、導電剤としてグラファイト4重量%、結着剤としてフッ化ビニリデン樹脂を3重量%を、N-メチルピロリドンに分散し、厚さ20μmのアルミニウム箔より成る正極集電体の両面に塗布して、乾燥させた後プレスして厚さ150μmの電極基板を作成し、これを、図7Aに示すように未塗布のリード部23が幅80mm、長さ26mm、塗布部27を107mm×265mmになるようにカットして作製した。

【0074】また負極電極25は、不活性ガス気流中で焼成した後、粉砕して得られた平均粒径20μmの炭素を90重量%、結着剤としてフッ化ビニリデン樹脂を10重量%をN-メチルピロリドンに分散したスラリーを、厚さ10μmの銅箔の負極集電体の両面に塗布し、乾燥させた後プレスして厚さ18μmの電極基板を作成し、図7Bに示すように未塗布のリード部23が幅80mm、長さ24mm、塗布部27が109mm×270mmになるようにカットして作製した。

【0075】電池用セパレーター26は前述実施例1によって得られたシート34から、112mm×273mmにカットした図7Cに示すような形の物を用意した。

【0076】次に負極電極25を40枚と、正極電極22を39枚とをその間にセパレーター26を介して、正及び負極電極22及び25の各リード部がセパレーター26の各々互いに反対の112mmの辺から出る様に負極電極25、セパレーター26、正極電極22、セパレーター26の順に積層し、外周に粘着テープを巻いて固定し、図6に示す如く積層電極体15とした。この積層電極体15の厚さは約20mm、理論容量は約40Ahである。

【0077】図6例の正極端子7及び負極端子8は、最大負荷(100A放電)に対しても温度上昇がなく、また断開ができないように正極端子7として幅16mm、長さ90mm、厚さ4mmのアルミニウムを使用し、負極端子8として幅16mm、長さ90mm、厚さ4mmの銅を使用した。積層された正及び負極電極22及び25のリード部23及び23と正極端子7及び負極端子8のリード部11を夫々重ね、電極のリード部23の破れを防止するため6mm×80mm×0.2mmの正極及び負極端子7及び8をカラー10、オリング、カラー2、絶縁ワッシャー5、金属ワッシャー6を介してナ

【0078】また、電池ケースとしては、図6に示すように、ステンレス製の厚さ0.5mmの板で箱状のケース14を作り、上述正極及び負極端子7及び8が取り付けられた積層電極体15が収納出来るようにした。そしてこのケース14に天板13に積層電極体15の正極及び負極端子7及び8をカラー10、オリング、カラー2、絶縁ワッシャー5、金属ワッシャー6を介してナ

13

ット12で取り付けたものを挿入し、この下ケース14と天板13との接合部をレーザー溶接して密閉した。その後、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートの混合溶媒の中に、LiPF₆を1モル/1の割合で溶解した電解液を天板13の中央の孔13aから中に注入し、加圧・減圧を繰り返すことにより、電解液を浸透させた。

【0079】その後この天板13の孔13aに電池内部の圧力上昇時に気体を逃がすための安全弁3を取り付け、図5に示す如きリチウムイオン二次電池を完成した。

【0080】この完成したリチウムイオン二次電池を10Aの定電流で初充電し、電圧が4.2Vに到達後は定電流充電で0.4Aまで初充電し、1C(40A)で定電流放電した結果、設計どおりの40Ahの容量が得られた。またこのリチウムイオン二次電池を充電し、正極端子7と負極端子8とを短絡させたところ、数秒で電流が流れなくなり、発煙、発火などは起こらなかった。で、シャットダウン機構が働き安全性を確保できることが確認できた。

【0081】尚、上述の電池では実施例1の電池用セパレーターを用いた例を示したが、実施例2、実施例3、実施例4、図1B及びCに示す電池用セパレーターを使用しても同様であることは容易に理解できよう。よって耐熱層44にセルロース繊維と保水度210%以上450%以下に微細化された合成繊維と、熱溶融層45にポリオレフィン樹脂の層を積層したセパレーターを使用した電池は同様の性能及び機能が得られる。

【0082】また、本発明で使用する電池ケースの形状、材質、及び積層電極体15の形状、電解液の注入方法については、上述例で示した物及び方法に限定されるものではなく、従来一般的に使用されているもの及び方法でもよい。

【0083】また上述の例では本発明による電池用セパレーターをリチウムイオン二次電池に使用した例につき述べたが、その他の非水電解液二次電池、水性電解液電池あるいは一次電池において、本発明による電池用セパレーターを使用しても、上述同様の効果が得られることは容易に理解できよう。

【0084】また、本発明は上述実施例に限ることな

14

く、本発明の要旨を逸脱することなく、その他種々の構成が採り得ることは勿論である。

【0085】

【発明の効果】本発明による電池用セパレーターはセルロース繊維及び合成繊維フィブリルからなる熱溶融しない微多孔層と、ポリオレフィン樹脂からなる熱溶融性の微細な孔とを重ねた積層構造のシートとしているので微細な孔が電解液中のイオンを通過させ、固体は通過させず、良好な電池のセパレーターとして機能すると共に120〜180℃の高温になれば、このポリオレフィン樹脂が溶解してシャットダウン機能をし、更に高温となったときにもセルロース繊維及び合成繊維フィブリルからなる熱溶融しない微多孔層が分解しないので、正極と負極と間の内部短絡を防ぐことができる利益がある。

【0086】また本発明による電池用セパレーターの構成によれば材料費や加工費が安価である利益がある。

【0087】また本発明による電池によれば使用する電池用セパレーターが120〜180℃の高温でシャットダウン機能し、更に高温となったときにも、ブレイクダウンしないので、正極及び負極間の内部短絡を防ぐことができる利益がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電池用セパレーターの例の説明に供する断面図である。

【図2】本発明電池用セパレーターの説明に供する線図である。

【図3】従来の電池用セパレーターの例の説明に供する断面図である。

【図4】従来の電池用セパレーターの説明に供する線図である。

【図5】リチウムイオン二次電池の例を示す斜視図である。

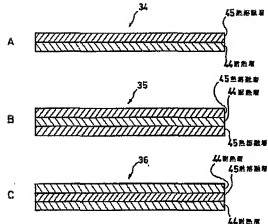
【図6】図5の分解斜視図である。

【図7】リチウムイオン二次電池の例の説明に供する図である。

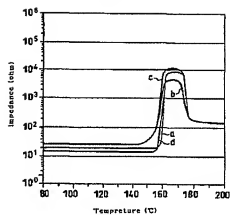
【符号の説明】

7 正極端子、13 天板、14 下ケース、15 積層電極体、22 正極電極、23 リード部、25 負極電極、26、34、35、36 電池用セパレーター、44 耐熱層、45 熱溶融層

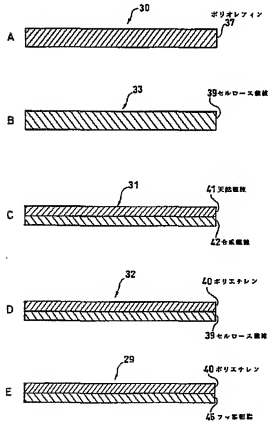
【図1】



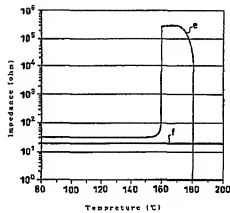
【図2】



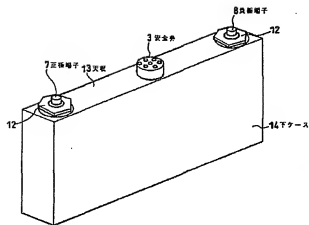
【図3】



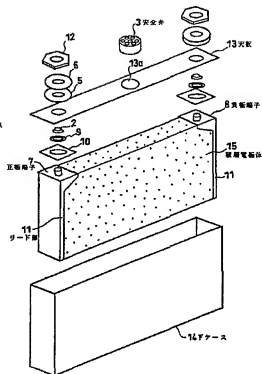
【図4】



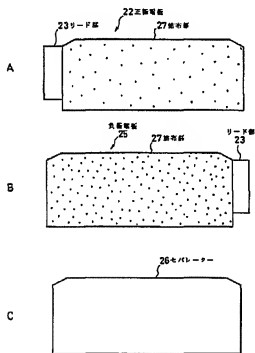
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 藤原 信造
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者 杉山 勲彦
東京都中央区銀座4丁目7番5号 新王子
製紙株式会社内

(72)発明者 長門 伸治
東京都中央区銀座 4 丁目 7 番 5 号 新王子
製紙株式会社内